

Hidrogénhíd-kötés hatása a nilusvörös és az N-(4-piridil)-1,2-naftálimid fluoreszcenciás sajátságaira

NAGY Krisztina* és BICZÓK László

MTA Kémiai Kutatóközpont, Pustaszeri út 59-67, 1025 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

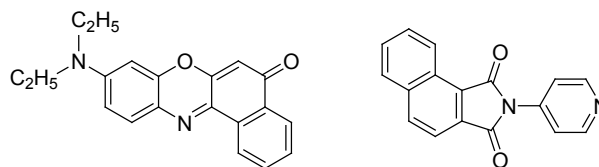
A molekulaszervezet és a gerjesztett állapot energiavesztési módjai közötti kapcsolat tanulmányozása iránt világszerte széleskörű érdeklődés tapasztalható, hiszen a feltárt eredmények nemcsak elméleti szempontból fontosak, hanem elősegítik a fény hatására lejátszódó folyamatok gazdaságos megvalósítását is. A hidrogénhíd-kötés alapvető szerepet játszik például biológiai folyamatokban, önszerveződő szupramolekuláris rendszerekben vagy molekulák szelektív kötődésekor. A szakirodalomban mégis alig találhatók olyan munkák, melyek szisztematikusan tanulmányozták volna a hidrogénhíd-kötés hatását gerjesztett állapotból kiinduló folyamatokra. Nem ismertek általános törvényszerűségek, melyek alapján megjósolható lenne, hogy a hidrogénhíd-komplex képződés miként módosítja a gerjesztett molekulák energiavesztési folyamatainak fő irányát és kinetikáját. Az utóbbi években végzett kutatásainkkal e kérdések megválaszolásához kívántunk hozzájárulni.

Kimutattuk, hogy különböző molekulaszervezetű gerjesztett molekulák és fenolok közötti elektronátadási reakció sebessége több nagyságrenddel is növekedhet, ha a fenolokat hidrogénhíd-komplexbe kötjük.¹⁻³ Kinonokkal előidézett fotokémiai oxidáció sebességét is jelentősen növelni tudtuk erős hidrogénhíd-donor adalékanyagok alkalmazásával.⁴ Hidroxinaftálimidekből és nitrogéntartalmú heterociklusos vegyületekből összetevődő hidrogénhíd-komplexek tanulmányozása során megállapítottuk, hogy fényelnyelés hatására gyors protonátadás játszódik le, és ionpár képződik.^{5,6} Összefüggést találtunk a különböző hidrogénhíd-akceptor anyagok protonaffinitása és az általuk okozott dinamikus kioltás sebességi együtthatója között.⁶ Igazoltuk, hogy szingulett gerjesztett fluorenonszármazékok és alkoholok közötti kölcsönhatás hatékony energiavesztést okoz, melynek sebessége az alkohol hidrogénhíd-kötő képességétől és a gerjesztett fluorenon CO-csoportján lévő elektronsűrűségtől függ.⁷⁻⁹

A gerjesztett hidrogénhíd-komplexek fotofizikai sajátságainak alaposabb megismerése érdekében hidrogénhíd-akceptorként két alapvetően különböző szerkezetű heterociklusos karbonilvegyületet, a nilusvöröst¹⁰ és az N-(4-piridil)-1,2-naftálimidet¹¹ (1,2-NIPY(4)) vizsgáltuk. Molekulaszervezetüket az 1. ábra mutatja. Fő célunk, hogy feltárjuk miért mutat teljesen eltérő fluoreszcenciás viselkedést e két vegyület hidrogénhíd-komplex képződés hatására.

A nilusvörös erősen fluoreszkáló szolvatokróm sajátságokkal rendelkező festék, amelyet széleskörben alkalmaznak

jelzőanyagként biológiai és mikroheterogén rendszerek szerkezetének és átalakulásainak tanulmányozására.¹²⁻¹⁷ Erősen kötődik a fehérjék hidrofób részéhez, lipoproteinekhez és lipidekhez, ezért alkalmas sejten belüli változások követésére is. A nilusvörössel elért eredményeket leíró sok száz közlemény jól érzékelteti ennek a vegyületnek az alapvető fontosságát. Ennek ellenére nem ismert, hogy a mikrokörnyezet milyen sajátsága határozza meg a fluoreszcenciás tulajdonságait.



1. Ábra. A nilusvörös és az N-(4-piridil)-1,2-naftálimid szerkezete.

A másik vizsgált anyagot, az N-(4-piridil)-1,2-naftálimidet azért választottuk, mert olyan gerjesztett molekulát kerestünk, melyben a karbonilcsoport oxigénjén lényegesen kisebb az elektronsűrűség mint a nilusvörösben. Korábbi munkánkban kimutattuk, hogy az 1,2-NIPY(4) fluoreszcencia fenolok¹¹ hatására jelentősen változik.

2. Kísérleti rész

A nilusvörös festéket, a HPLC minőségű oldószereket, a perilént, és az 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanolt (HFIP) az Aldrichtól szereztük be. Az 1,2-naftálimidet a korábban közölt módszerrel¹⁸ készítettük. Az N-(4-piridil)-1,2-naftálimidet 1,2-naftalindikarbonsav-anhidrid és 4-aminopiridin kondenzációjával állítottuk elő dimetilformamidban. Az elnyelési spektrumokat Hewlett-Packard 8452 diódásoros spektrofotométerrel vettük fel. A fluoreszcencia spektrumokat házi építésű fotonyszámlálós detektálást alkalmazó spektrofluoriméterrel rögzítettük. A fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőket (Φ_F) metanolban oldott krezilbolyához¹⁹ ($\Phi_F=0,545$), etanolban oldott rodamin 101 festékhez²⁰ ($\Phi_F=1,00$) és 0,5 mól dm⁻³ koncentrációjú H₂SO₄-ban oldott kininszulfáthoz²¹ ($\Phi_F=0,546$) viszonyítva határoztuk meg. A fluoreszcencia élettartamokat időfelbontott első foton számlálási technikával mértük, 60 ps villanásidőjű, Picoquant gyártmányú dióda lézer 400 nm hullámhosszú fényét alkalmaztuk gerjesztő fényforrásként. A fluoreszcencia lecsengést egy Hamamatsu H5783 fotoelektron-sokszorozóval detektáltuk, amely Picoquant Timeharp 100 elektronikához kapcsolódott. Az adatokat nemlineáris legkisebb négyzetösszeg

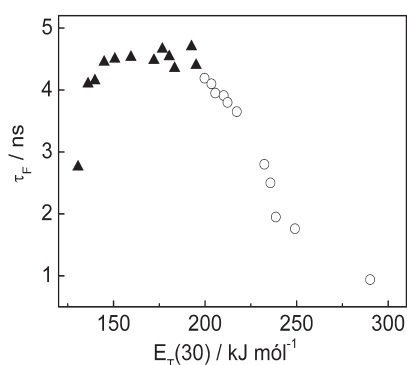
* Tel: 1-325-7900 / 564, fax: 1-325-7554, e-mail: nkriszta@chemres.hu

dekonvolúciós módszerrel értékeltük ki. A triplettképződés kvantumhasznosítási tényezőjét a korábban kidolgozott villanófény fotolízises módszerrel⁸ tanulmányoztuk XeCl excimer lézert alkalmazva gerjesztő fényforrásként.

3. Kísérleti eredmények és értékelésük

3.1. Hidrogénhid-komplex képződés hatása a nílusvörös energiavesztési folyamataira

Szisztematikus vizsgálatokkal feltártuk a nílusvörös fluoreszcencia élettartamának (τ_F) oldószerfüggését. Az oldószer polaritásának jellemzésére a szakirodalomban gyakran használt $E_T(30)$ paramétert²² választottuk, mely egy festék elnyelési spektrumának oldószerfüggésén alapul. A 2. ábra jól mutatja, hogy a fluoreszcencia élettartamát nem a közeg polaritása határozza meg, hiszen hidroxilcsoportot nem tartalmazó oldószerben az erősen apoláros ciklohexán kivételével alig tapasztalható változás.



2. Ábra. A nílusvörös fluoreszcencia élettartama alkoholokban (○) és OH-csoportot nem tartalmazó oldószerekben (▲).

Ciklohexánban valószínűleg az S_1 és S_2 gerjesztett állapotok közötti energiakülönbség kicsi, és a két gerjesztett állapot közötti rezgési csatolás növeli az energiavesztés sebességét. Az oldószer polaritást növelve az S_1 és S_2 gerjesztett állapotok közötti energiakülönbség is nő, így a köztük lévő rezgési csatolás egyre kisebb szerepet játszik. Így közepesen poláros oldószerekben a fluoreszcencia élettartama elhanyagolható mértékben változik. Alkoholokban τ_F jelentősen csökken 1-dekanoltól HFIP-ig haladva. E felismerés alapján fluoreszcencia élettartam méréssel információt kapunk a nílusvörös mikrokörnyezetében lévő molekulák hidrogénhid-donor jellegének erősségéről.

Megállapítottuk, hogy a triplett gerjesztett nílusvörös képződés és a fotokémiai bomlás minden oldószerben elhanyagolható sebességű folyamat, így a fluoreszcencia élettartamát (τ_F) és kvantumhasznosítási tényezőjét (Φ_F) csak a sugárzásmentes energiavesztés (belső konverzió) (k_{IC}) és a fluoreszcencia kibocsátás (k_F) sebességi együtthatója befolyásolja:

$$\tau_F = 1/(k_F + k_{IC}) \quad (1)$$

$$\Phi_F = k_F/(k_F + k_{IC}) \quad (2)$$

E két összefüggés alapján, a mért τ_F és Φ_F értékekből könnyen kiszámítható a szingulett gerjesztett állapot energiavesztési

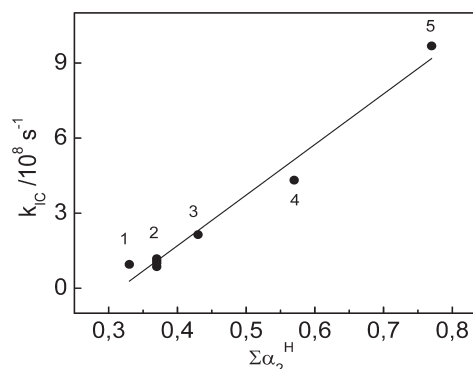
folyamatainak sebességi együtthatója. Az eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. Táblázat. A nílusvörös fotofizikai tulajdonságai különböző oldószerekben.

Oldószer	$E_T(30)$ kJ mol ⁻¹	τ_F ns	Φ_F	k_F 10 ⁸ s ⁻¹	k_{IC} 10 ⁸ s ⁻¹
Ciklohexán	130,6	2,76	0,49	1,78	1,85
CCl ₄	136,1	4,10	0,71	1,73	0,71
Dibutiléter	139,9	4,15	0,72	1,73	0,67
Dietiléter	144,8	4,45	0,73	1,64	0,61
Dioxán	150,7	4,50	0,76	1,69	0,53
Etilacetát	159,5	4,53	0,75	1,66	0,55
CH ₂ Cl ₂	172,1	4,48	0,78	1,74	0,49
Aceton	176,7	4,66	0,75	1,61	0,54
Butironitril	180,5	4,54	0,77	1,70	0,51
Dimetil-formamid	183,5	4,35	0,73	1,68	0,62
Acetonitril	192,6	4,70	0,76	1,62	0,51
Propilén-karbonát	195,1	4,40	0,72	1,64	0,64
1-Dekanol	199,7	4,19	0,64	1,53	0,86
2-Propanol	203,5	4,10	0,61	1,49	0,95
1-Pentanol	205,6	3,95	0,60	1,52	1,01
1-Butanol	210,2	3,91	0,59	1,51	1,05
1-Propanol	212,3	3,80	0,58	1,53	1,11
Etanol	217,3	3,65	0,57	1,56	1,18
Metanol	232,4	2,80	0,40	1,43	2,14
1,2-Etándiol	235,7	2,50	0,39	1,56	2,44
Glicerín	238,6	1,95	0,34	1,74	3,38
CF ₃ CH ₂ OH	249,1	1,76	0,24	1,36	4,32
(CF ₃) ₂ CHOH	290,1	0,94	0,09	0,96	9,68

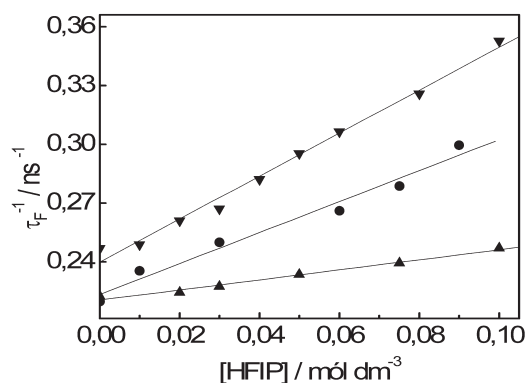
Jól látható, hogy a belső konverzió sebességi együtthatójának változása határozza meg a fluoreszcencia élettartam oldószerfüggését; a fluoreszcencia kibocsátás sebességi együtthatója csak csekély mértékben változik.

A 3. ábra igazolja, hogy k_{IC} egyenes arányban nő a hidrogénhid-donor erősség jellemzésére általánosan használt $\Sigma\alpha_2^H$ paraméter függvényében. E paramétert hidrogénhid-komplexek képződésének egyensúlyi állandóiból származtatták.²³ A k_{IC} és a $\Sigma\alpha_2^H$ paraméter közötti lineáris kapcsolat arra utal, hogy a nílusvörös-alkohol gerjesztett állapotú komplexben a hidrogénhid-kötés hatékony energiavesztést tesz lehetővé.



3. Ábra. A szingulett gerjesztett nílusvörös belső konverzió sebességi együtthatójának változása a közeg hidrogénhid-donor erősségét jellemző $\Sigma\alpha_2^H$ paraméter függvényében. 2-propanol (1), etanol, 1-propanol, 1-pentanol, 1-dekanol (2), metanol (3), 1,1,1-trifluoroethanol (4), HFIP (5).

A nilusvörös fluoreszcencia élettartama 1,50 és 1,25-szörösére nő deuterált metanolban, illetve etanolban a deutériumot nem tartalmazó megfelelő alkoholhoz viszonyítva. A jelentős izotópeffektus egyértelműen mutatja, hogy a gerjesztett állapotú komplex energiavesztése a hidrogénhíd-kötéssel kapcsolatos rezgéseken keresztül megy végbe. Az erős hidrogénhíd-donor HFIP már kis koncentrációban is jelentős fluoreszcencia élettartam csökkenést okoz. A 4. ábrán a fluoreszcencia élettartam reciprokértékét (τ_F^{-1}) tüntették fel a HFIP koncentráció függvényében.



4. Ábra. A nilusvörös fluoreszcencia élettartam reciprokának változása a HFIP koncentrációval CCl₄-ban (▼), CH₂Cl₂-ban (●), propilénkarbonátban (▲).

E két mennyiség közötti egyenes arányosság igazolja, hogy dinamikus kioltás történik:

$$1/\tau_F = 1/\tau_F^0 + k_q[\text{HFIP}] \quad (3)$$

ahol τ_F^0 a HFIP nélkül mért fluoreszcencia élettartamot jelenti. A kioltási sebességi együtthatókat (k_q) az egyenesek meredeksége adja, amelyek $1,1 \times 10^9$, $0,79 \times 10^9$ és $0,26 \times 10^9$ mol⁻¹dm³s⁻¹ CCl₄-ban, CH₂Cl₂-ban és propilénkarbonátban. A k_q értékek csökkenése egyrészt annak tulajdonítható, hogy a hidrogénhíd-kötés gyengül a közeg polaritásának növekedésekor, másrészt a propilénkarbonát hidrogénhíd-komplexet képez a HFIP-vel, így a szabad HFIP koncentráció csökken. Fényelnyelés hatására a karbonilsoport oxigénjén az elektrosűrűség jelentősen nő, így a gerjesztett nilusvörös molekula sokkal jobb hidrogénhíd-akceptor mint az alapállapotú. A szingulett gerjesztett állapotban keletkező hidrogénhíd-komplex gyors folyamatban energiát veszít, így fluoreszcencia kioltás tapasztalható.

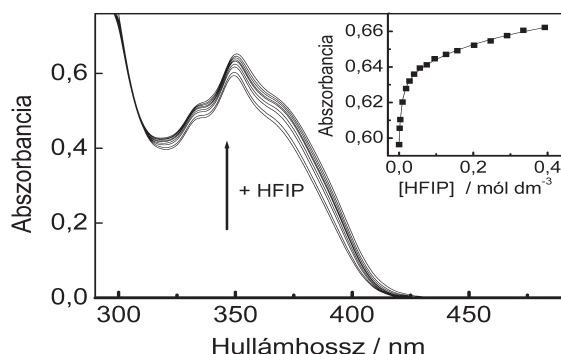
3.2. HFIP hatása az N-(4-piridil)-1,2-naftálimid fluoreszcenciájára

Az 1,2-NIPY(4) elnyelési spektrumának és a 350 nm-en mért abszorbanciájának a változását fokozatosan növekvő HFIP koncentráció hatására az 5. ábra mutatja.

Két jól elkülönülő tartomány figyelhető meg az abszorbancia növekedést leíró görbén, ami arra utal, hogy nemcsak 1:1 hanem 1:2 komplex is keletkezik. Így az abszorbanciaváltozás a következő kifejezéssel írható le:

$$A = A_0 \left(\frac{1 + K_1[\text{HFIP}]\epsilon_1/\epsilon_0 + K_1K_2[\text{HFIP}]^2\epsilon_2/\epsilon_0}{1 + K_1[\text{HFIP}] + K_1K_2[\text{HFIP}]^2} \right) \quad (4)$$

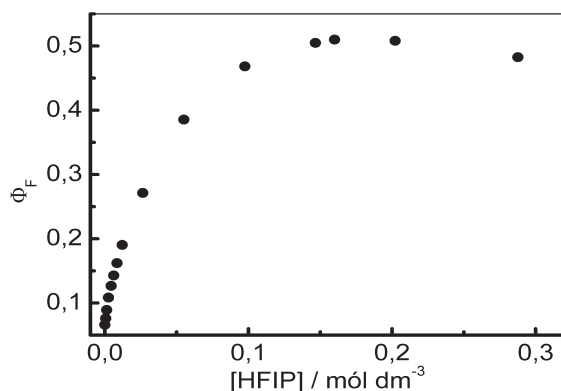
ϵ_1 és K_1 illetve ϵ_2 és K_2 jelöli az 1:1 illetve 1:2 komplex moláris abszorbanciáját és a komplexképződés egyensúlyi



5. Ábra. Az 1,2-NIPY(4) elnyelési spektruma és a 350 nm-en mért abszorbancia különböző HFIP koncentrációk jelenlétében 1 cm rétegvastagságú toluolban, $[1,2\text{-NIPY}(4)] = 2,8 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³.

állandóját, A_0 pedig a HFIP-t nem tartalmazó oldatban adott hullámhosszon mért abszorbanciát. A (4) egyenlet nemlineáris illesztésével $K_1 = 130$ mol⁻¹dm³ és $K_2 = 1,9$ mol⁻¹dm³ értéket kaptunk. Az illesztés eredményét az 5. ábrán folytonos vonal jelzi. Az 1:1 komplexben a HFIP a piridil szubsztituens nitrogén atomjához kötődik, míg az 1:2 komplexben ezenkívül az imidsoport egyik oxigénatomjához is kapcsolódik egy második HFIP molekula. Mivel az imidsoport hidrogénhíd-akceptor képessége sokkal gyengébb mint a piridilsoporté, csak nagy HFIP koncentrációk jelenlétében tapasztalható 1:2 komplex képződés. Piridilsoportot nem tartalmazó 1,2-naftálimid csak 1:1 komplexet képez HFIP-vel és az egyensúlyi állandó toluolban 4,1 mol⁻¹dm³, ami hasonló, mint az 1,2-NIPY(4) esetén kapott K_2 érték.

A nilusvörössel kapott eredményektől alapvetően eltérő viselkedés figyelhető meg, ha 1,2-NIPY(4) oldatához adunk HFIP-t. A fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőjének (Φ_F) változását a HFIP koncentráció függvényében a 6. ábrán tüntették fel.



6. Ábra. Az 1,2-NIPY(4) fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője különböző HFIP koncentrációk jelenlétében toluol oldószerben.

A 0,16 mol dm⁻³-nél kisebb HFIP koncentráció tartományban, ahol főként 1:1 komplex képződik, nem fluoreszcencia kioltást, hanem a 1,2-NIPY(4) fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezőjének jelentős növekedését tapasztaltuk. 0,2 mol dm⁻³-nél nagyobb HFIP

koncentrációknál Φ_F valamelyest csökken. Fluoreszcencia kioltást tehát csak akkor figyelhetünk meg, ha az imidcsoport oxigénjével alakul ki hidrogénhid-kötés. Korábbi vizsgálatainkkal kimutattuk, hogy a gerjesztett molekulák hidrogénhid-komplex képződése akkor vezet hatékony energiavesztésre, ha a hidrogénhid-akceptor csoporton nagy az elektronsűrűség. Ezt a felismerést megerősíti a gerjesztett nilusvörös és 1,2-NIPY(4) fluoreszcenciás sajátságaiiban tapasztalt különbség.

Hogy feltárjuk a hidrogénhid-kötés hatását a szingulett gerjesztett állapotból kiinduló különféle energiavesztési folyamatokra, meghatároztuk a 1,2-NIPY(4) fluoreszcencia élettartamát (τ_F), a fluoreszcencia (Φ_F) és a triplettképződés (Φ_{ISC}) kvantumhasznosítási tényezőjét alkoholt nem tartalmazó toluolban illetve 0,16 mol dm⁻³ koncentrációjú HFIP jelenlétében egyaránt. E mennyiségek ismeretében a következő egyenletek alapján számítható a fluoreszcencia-kibocsátás (k_F), a belső konverzió (k_{IC}) és a triplettképződés (k_{ISC}) sebességi együtthatója:

$$k_F = \Phi_F / \tau_F \quad (5)$$

$$k_{ISC} = \Phi_{ISC} / \tau_F \quad (6)$$

$$k_{IC} = (1 - \Phi_F - \Phi_{ISC}) / \tau_F \quad (7)$$

A szingulett gerjesztett állapot energiáját az elnyelési és a fluoreszcencia spektrumok metszéspontjából származtattuk. Az eredményeket a 2. táblázat foglalja össze. Az energiavesztési folyamatok közül a belső konverzió sebességét befolyásolja legjobban a hidrogénhid-komplex képződés, de a triplettképződés is jelentősen lassul HFIP jelenlétében. Ezek a változások annak tulajdoníthatók, hogy hidrogénhid-kötés hatására csökken a naftálimid- és piridilcsoportok közötti konjugáció.

2. Táblázat. Az 1,2-NIPY(4) fotofizikai tulajdonságai toluolban.

	HFIP nélkül	0.16 M HFIP jelenlétében
$E(S_1)/kJmol^{-1}$	296	291
τ_F/ns	9,7	37,0 ^a
Φ_F	0,061	0,51
Φ_{ISC}	0,14	0,084
Φ_{IC}	0,80	0,41
$k_F/10^7 s^{-1}$	0,63	1,4
$k_{ISC}/10^7 s^{-1}$	1,4	0,23
$k_{IC}/10^7 s^{-1}$	8,2	1,1

^a A fluoreszcencia lecsengés meghatározó összetevője. Egy gyenge, kb. 7% hozzájárulással rendelkező 1.5 ns élettartamú fluoreszcencia is megjelent.

Az N-fenil-1,2-naftálimid tanulmányozása során korábban elért eredmények szerint²⁴ e vegyület fényelnyelésekor két, különböző térszerkezetű szingulett gerjesztett állapot keletkezik. A rövidebb hullámhosszú fluoreszcenciát kibocsátó gerjesztett állapotban a fenil- és naftálimidcsoportok nem egy síkban helyezkednek el, míg a nagyobb hullámhossznál megjelenő fluoreszcencia sík konformációjú gerjesztett állapotból ered. Ha az N-fenil-1,2-naftálimid két aromás csoportja közös síkban van, akkor kiterjedt konjugáció alakulhat ki, ami stabilizálja a nagyobb hullámhosszú fluoreszcenciát kibocsátó gerjesztett állapotot.

Az 1,2-NIPY(4) fluoreszcenciás sajátságai jelentősen eltérnek az N-fenil-1,2-naftálimidétól: fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője lényegesen nagyobb és fluoreszcencia maximuma sokkal kisebb Stokes eltolódást mutat. A naftálimidcsoport kevésbé képes konjugálódni a piridin szubsztituenssel, mint a fenilcsoporttal. Ezért az 1,2-NIPY(4) legkisebb energiájú szingulett gerjesztett állapota nem sík szerkezetű, bár az S_1 és S_2 állapotok közötti energiakülönbség csekély, így a két állapot közötti kölcsönhatás jelentős sebességű sugárzásmentes energiavesztést okoz. HFIP hatására az S_1 szingulett gerjesztett állapot energiája 5 kJ mol⁻¹ értékkel csökken (2. táblázat), a hidrogénhíddal HFIP-hez kötött piridilcsoport pedig kevésbé képes konjugációba lépni. Így megnő a különbség az S_1 és S_2 állapotok energiája között, ami a sugárzásmentes energiavesztési folyamatok sebességének csökkenésére vezet.

Összefoglalás

Vizsgálataink során annak az alapvető kérdésnek a tisztázására összpontosítottunk, hogy a hidrogénhid-kötés miként befolyásolja a gerjesztett molekulák energiavesztési folyamatait. Két aromás karbonilvegyület, a nilusvörös és az N-(4-piridil)-1,2-naftálimid fotofizikai sajátságait tanulmányoztuk. Feltártuk az erős hidrogénhid-donor, hexafluoro-2-propanol (HFIP) hatására végbemenő változásokat.

A nilusvörös alkoholokkal hidrogénhid-komplexet képez mind alap, mind gerjesztett állapotban. A fluoreszcencia élettartama és a fluoreszcencia kvantumhasznosítási tényezője jelentősen csökken a közeg hidrogénhid-donor erősségének növekedésekor, de az oldószerpolaritás alig befolyásolja a gerjesztett állapot energiavesztési folyamatainak sebességét. A deuterált alkoholokban tapasztalt izotópeffektus igazolja, hogy a gerjesztett hidrogénhid-komplex energiavesztése a hidrogénhid-kötéssel kapcsolatos rezgéseken keresztül valósul meg.

Az N-(4-piridil)-1,2-naftálimid fluoreszcencia élettartama és kvantumhasznosítási tényezője HFIP hatására ellentétesen változik mint nilusvörös esetén: mindkét mennyiség jelentős növekedését tapasztaltuk. A HFIP az N-piridil szubsztituenshez kapcsolódik hidrogénhid-kötéssel. Ennek hatására az S_1 és S_2 szingulett gerjesztett állapotok közötti energiakülönbség nő, ami a sugárzásmentes energiavesztési folyamatok jelentős lassulására vezet. Mivel a naftálimid oxigénjén gerjesztett állapotban is sokkal kisebb az elektronsűrűség, mint a nilusvörösben, nagy HFIP koncentrációk jelenlétében is csak nagyon csekély mértékű fluoreszcencia kioltás történik.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki az 1/047. sz. NKFP Medichem Project és a T034990 sz. OTKA pályázat támogatásának.

Hivatkozások

- Biczók, L.; Linschitz, H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 1843–1845.
- Biczók, L.; Gupta, N.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12601–12609.
- Gupta, N.; Linschitz, H.; Biczók, L. *Fullerene Sci. Technol.* **1997**, *5*, 343–353.
- Biczók, L.; Linschitz, H. *J. Phys. Chem. A.* **2001**, *105*, 11051–11056.
- Biczók, L.; Valat, P.; Wintgens, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1459–1464.
- Biczók, L.; Valat, P.; Wintgens, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4759–4766.
- Biczók, L.; Bérces, T.; Linschitz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11071–11077.
- Biczók, L.; Bérces, T.; Inoue, H. *J. Phys. Chem. A.* **1999**, *10*, 3837–3842.
- Morimoto, A.; Yatsuhashi, T.; Shimada, T.; Biczók, L.; Tryk, D. A.; Inoue, H. *J. Phys. Chem. A.* **2001**, *105*, 10488–10496.
- Cser, A.; Nagy, K.; Biczók, L. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *360*, 473–478.
- Nagy, K.; Biczók, L. *Res. Chem. Intermed.* **2002**, *28*, 837–846.
- Krishnamoorthy, I.; Krishnamoorthy, G. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 1484–1488.
- Hendriks, J.; Gensch, T.; Hviid, L.; van der Horst, M. A.; Hellingwerf, K. J.; van Thor, J. J. *Biophys. J.* **2002**, *82*, 1632–1643.
- Brown, M. B.; Miller, J. N.; Seare, N. J. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **1995**, *13*, 1011–1017.
- Choi, M.; Jin, D.; Kim, H.; Kang, T. J.; Jeong, S. C.; Kim, D. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 8092–8097.
- Krishna, M. M. G. *J. Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, 3589–3595.
- Maiti, N. C.; Krishna, M. M. G.; Britto, P. J.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, *101*, 11051–11060.
- Wintgens, V.; Valat, P.; Kossanyi, J.; Biczók, L.; Demeter, A.; Bérces, T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1994**, *90*, 411–421.
- Magde, D.; Brannon, J. H.; Cremers, T. L. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 696–699.
- Karstens, T.; Kobs, K. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1871–1872.
- Eaton, D. F. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1107–1114.
- Reichardt, C. *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim: New York, **1979**.
- Abraham, M. H. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 73–83.
- Demeter, A.; Bérces, T.; Biczók, L.; Wintgens, V.; Valat, P.; Kossanyi, J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2001–2011.

Effect of hydrogen-bonding on the fluorescent properties of Nile Red and N-(4-pyridyl)-1,2-naphthalimide

This paper focuses on the fundamental question how hydrogen bonding affects the energy dissipation processes of excited molecules. The photophysical properties of two excited aromatic carbonyl compounds, Nile Red and N-(4-pyridyl)-1,2-naphthalimide were studied in the presence and the absence of the strong hydrogen bond donor, hexafluoro-2-propanol.

Hydrogen bonding of Nile Red with alcohols can occur both in the ground and the excited states. The fluorescence lifetime and the quantum yield of fluorescence are found to diminish significantly with increasing hydrogen-bond donating power of the medium, whereas dielectric solvent–solute interactions do not accelerate the relaxation of the excited state. The observed deuterium effect clearly shows that the deactivation in alcohols takes place via the vibrations associated with hydrogen bonding.

Fluorescence lifetime and quantum yield of N-(4-pyridyl)-1,2-naphthalimide exhibit opposite change on addition of hexafluoro-2-propanol compared with that observed for Nile Red. Both quantities increase significantly upon hydrogen bonding with the 4-pyridyl moiety. This effect is due to the increase of the energy gap between S_1 and S_2 singlet excited states which leads to deceleration of the radiationless deactivation processes. In the excited state the electron density on the oxygen of naphthalimide moiety is much lower than on the carbonyl group of Nile Red therefore, hexafluoro-2-propanol barely causes fluorescence quenching for the former compound.

Beérkezett: 2003. VII. 31.